

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-148346

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月2日

C 03 C 25/02  
 C 08 F 279/02  
 C 08 K 5/11  
 C 08 L 71/02  
 C 09 D 5/00  
 G 02 B 6/44

MQP

A-8017-4G  
 6681-4J

LQE  
 102

8016-4J

M-7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 光学ガラスファイバ被覆用材料

⑯ 特 願 昭60-286162

⑰ 出 願 昭60(1985)12月19日

⑱ 発 明 者 下 飼 勝 次 郎 千葉市都町1061-14

⑲ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学ガラスファイバ被覆用材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) 重合性不飽和結合を有する数平均分子

量300~6,000の液状ジエン系重合  
 体、

(B) エーテル結合、エステル結合およびジ  
 エン結合よりなる群から選ばれた結合を  
 有し、かつ分子内にケイ酸基を有する  
 数平均分子量300~8,000の重合体、

(C) アクリロイル基またはメタクリロイル  
 基を有する化合物、および

(D) 光重合開始剤

上記成分(A)、(B)、(C)および  
 (D)を含有してなることを特徴とする光  
 学ガラスファイバ被覆用材料。

(2) (A)、(B)、(C)および(D)成分の

配合比率が、(A)100重量部、(B)  
 2~180重量部、(C)5~300重量  
 部であり、(D)が(A)、(B)および  
 (C)の総量に対して0.01~20重量%  
 である特許請求の範囲第(1)項記載の光学ガ  
 ラスファイバ被覆用材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光伝送用の光学ガラスファイバ被覆  
 用材料に関する。

(従来の技術)

一般に光伝送用媒体として使用される光学ガ  
 ラスファイバは材質的には非常に脆く、傷つき易  
 く、かつ汚染によって光伝送損失が大きくなる。

このため従来、光ファイバのガラス母材から  
 の紡糸直後、光ファイバの表面を樹脂で被覆する  
 ことが行われている。このため熱硬化性のエポキ  
 シ樹脂やウレタン樹脂が用いられてきているが、  
 これらは硬化時間が長く、ガラスファイバとの密

着性が不足し、柔軟性、特に低温下での柔軟性に欠けているためにマイクロベンディングによる伝送損失が増大し、長期の使用に於いて信頼できるものではなかった。

このため、今日では引張り弾性率、ガラス転移点が高く、伝送損失の優れているシリコン樹脂が専ら使用されてきているが、熱硬化性樹脂であるため硬化性が悪く、生産速度が遅いこと、価格が高い等の欠点がある。

近年、光ファイバの低価格化のためにシリコン樹脂の代わりとして種々の被覆材が提案されている。例えば、紫外線硬化型のエポキシアクリレート並びにウレタンアクリレート等の材料が提案されているが、これらの材料はシリコン樹脂に較べてガラス転移温度が比較的に高いことから低温での引張り弾性率が高く、これら材料で被覆した光ファイバはマイクロベンディング等による伝送損失が高い欠点がある。

最近に至り官能基を有する熱硬化性 1,4-ポ

柔軟性および低温・高温特性等が低下すると共に紫外線硬化速度等の硬化性も低下するという欠点が生ずる。一方、経時的に引張り弾性率の増加を解消する方法として酸化防止剤を配合する方法が提案されている(特開昭59-208505)が必ずしも十分に効果を発揮するには至っていない。

このため、1,4-ポリブタジエン類を用いた被覆材料は被覆光ファイバの高張力のブルーテストを行う段階で強度劣化や伝送損失を生じるという問題をかかえている。

(発明が解決しようとする問題点)

ポリブタジエン類を主成分とする被覆材はエポキシ樹脂、ウレタン樹脂系の被覆材と較べてガラス転移温度が低いため、これを用いて被覆してえられた光ファイバは低温においても安定した伝送特性を有しているためこれを光ファイバ被覆材に使用する研究が活発に行われている。

しかし、一次被覆材料と緩衝層の両機能を持たせるにはポリブタジエン類を主成分とする被覆

リブタジエン類あるいは重合性不飽和結合を導入した1,4-ポリブタジエン類の被覆材料が提案されてきている(特開昭58-7103)。この樹脂はエポキシ樹脂、ウレタン樹脂系に較べてガラス転移温度が低いため、これを用いて被覆した光ファイバは低温においても優れた伝送特性を有している。

しかるに、1,4-ポリブタジエン類を用いた被覆材料は粘度が高く、高速作業性が悪いこと、石英ファイバに対して密着性が悪いこと、さらに高温に曝された場合に網状化が進み引張り弾性率が増大する傾向がある。このため、これら材料で被覆した光ファイバは経時的に伝送損失が増加するという欠点がある。

このような欠点を解消する方法として、粘度を低下させるために可塑剤を用いたり、反応性希釈剤を用いることにより作業性を向上させる方法が提案されている(特開昭59-227915)が、得られた硬化被膜の強度が著しく低下したり、

材の引張り弾性率は高く、これを低くする方策を見い出すことが求められている。

現在、光ファイバの被覆構造は(a)タイト構造素線では一次被覆と緩衝層の二層構造をとっているが、(b)ルーズ構造素線では一次被覆と中空の二層構造がとられている。この被膜構造を単純化し、これによって光ファイバの価格の低減を計るにはタイト構造素線では一次被覆と緩衝層を一体化することである。

このためには従来のポリブタジエン類を主成分とする被覆材の引張り弾性を1.0以下、好ましくは0.1オーグにすることが強く求められている。また、ポリブタジエン類を主成分とする被覆材の引張り弾性率が熱的環境下に曝されることによって著しく増大し、光伝送損失が悪化する。

本発明はこれらの欠点を解消し、一次被覆と緩衝層の二層構造の両方の機能を一層被覆のみで果たせる被覆材料を提供することにある。これによって、光ファイバの素線の塗工作業が1回です

み光学ガラスファイバ製造コストの過渡をせんとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、下記成分：

- (A) 重合性不飽和結合を有する数平均分子量300～6,000の液状ジエン系重合体(以下(A)又は(A)重合体という)、
- (B) エーテル結合、エステル結合およびジエン結合よりなる群から選ばれた結合を有し、かつ分子内にケイ酸基を有する数平均分子量300～8,000の重合体(以下(B)又は(B)重合体という)、
- (C) アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物(以下(C)又は(C)化合物という)、および
- (D) 光重合開始剤

上記成分(A)、(B)、(C)および(D)を含有してなることを特徴とする光

アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミドアシル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基などがあり、これらのうちでもアクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド、メタアクリルアミド基が硬化性の点から好ましい。

(A) 重合体を製造するには、各種の方法を採用することができる。例えば(i) 活性水素基含有液状ジエン系重合体にアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸またはその誘導体(無水物など)を反応させる、(ii) 活性水素基含有液状ジエン系重合体にグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートなどを反応させる、(iii) 活性水素基含有液状ジエン系重合体にイソシアネート-ヒドロキシルアルキルアクリレートまたはイソシアネート-ヒドロキシルアルキルメタアクリレートなどを反応させる、(iv) イソシアネート基含有液状ジエン系重合体にヒドロキシルアルキルアクリレートまたはヒドロ

キシルアルキルメタアクリレートなどを反応させる、

次に本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる(A)重合体とは、1分子中に重合性不飽和結合を1.3～4個含有する数平均分子量が300～6,000の液状ジエン系重合体である。これら液状ジエン系重合体としては、炭素数4～14のジエン重合体、その共重合体、さらにはこれらのジエンモノマーと炭素数2～24の $\alpha$ -オレフィン性付加重合性モノマーとの共重合体がある。具体的にはブタジエンホモポリマー、イソブレンホモポリマー、クロロブレンホモポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン-n-オクタデシルアクリレートコポリマーなどを例示することができる。

また、ここでの重合性不飽和結合としては、種々のものを使用することが可能である。例えば

キシルアルキルメタアクリレートなどを反応させる、(v) エポキシ基含有液状ジエン系重合体にアクリル酸、メタアクリル酸などを反応させる、(vi) 活性水素基含有液状ジエン系重合体とイソシアネートアルキルアクリレート、イソシアネートアルキルメタアクリレート、ビニルイソシアネート、プロペニルイソシアネートなどを反応させる方法により製造することができる。ここで用いる活性水素基含有液状ジエン系重合体としては、分子末端に水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などの活性水素基を有する液状ジエン系重合体である。

(A) 重合体の数平均分子量が300未満では、光硬化で得られた被覆材料は固くて脆く、光学ガラスファイバ用被覆材料としては不適当となる。他方、数平均分子量が6,000を超えると被覆材料の粘度が高く、光学ガラスファイバへの塗工が非常に困難となる。

また、(A) 重合体中の重合性不飽和結合が

1分子中に1.3未満では、光硬化被覆材料の分子量の鎖長延長が低く、このため強靱性に欠ける。一方、4個を越えると架橋度が高過ぎて柔軟性に欠ける。

本発明に用いられる(B)重合体分子骨格中にエーテル結合、エステル結合またはジエン結合を有し、しかも活性水素を有する夫々の重合体にケイ皮酸基を導入して得られる。ここで言う分子骨格中にエーテル結合を有し、かつ活性水素を有する重合体としては、水または多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドよりなる群から選ばれた少なくとも1種を反応させて得られる通常のポリアルキレンエーテルポリオールおよびテトラヒドロフランの開環重合で得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール類である。

ここでの多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール、ヘキサンプチレ

ングリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、ショ糖、ソルビトール、チオグリコールおよびトリエタノールアミン等が用いられる。

また、ここで言うエステル結合を有し、かつ活性水素を含有する重合体としては、ポリカルボン酸と多価アルコールとの縮合物、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールとの縮合物およびラクソム、ランクトン重合物等である。

また、前記のポリカルボン酸として、例えばベンゼントリカルボン酸、アジピン酸、琥珀酸、スベリン酸、セバチン酸、シュウ酸、メチルアジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、チオジプロピオン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、ダイマー酸または、これらに類する任意なカルボン酸を使用することができる。

多価アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスー(ヒドロキシメチルクロルヘキサン)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリンまたは、これらに類する任意な多価アルコールを使用することができる。

ラクトン重合物とは、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、p-エナントラクトン等のラクトンをグリコール等を開始剤として開環重合で得られる。

また、ここで言う分子骨格中にジエン結合を有し、しかも活性水素を含有する重合体としては(A)重合体を使用することができる。

次に、前記の(B)重合体を製造するには、各種の方法をもって製造することができる。

例えば(i)分子骨格中にエーテル結合、エステル結合またはジエン結合を有する活性水素含有重合体にケイ皮酸またはケイ皮酸クロライドを反応させる、(ii)分子骨格にエーテル結合、エステル結合およびジエン結合を有する活性水素含有重合体にイソシアナート・ヒドロキシアルキルシンナマートなどを反応させる、(iii)分子骨格にエーテル結合、エステル結合およびジエン結合を有する活性水素含有重合体にグリシジルシンナマートなどを反応させる、(iv)分子骨格にエーテル結合、エステル結合およびジエン結合を有するエポキシ基含有重合体にケイ皮酸などを反応させる、(v)分子骨格にエーテル結合、エステル結合またはジエン結合を有すると活性水素含有重合体とイソシアナート化合物の予重合体に2-ヒドロキシエチルシンナマートなどを反応させる方法等によって製造することができる。ここで用いる分子骨格にエーテル結合、エステル結合またはジエン結合を有する活性水素含有重合体としては、

分子末端に水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などの活性水素基を有する重合体を指す。

前述の如くにして得られた (B) 重合体の数平均分子量は300~8,000である。数平均分子量が300未満では、光硬化で得られた被覆材料の引張り弾性率が1.0以上と高くなり、外圧に対する緩衝作用の能力低下をきたし好ましくない。逆に、数平均分子量が8,000を越えると光硬化の被覆材料の表面に粘着性が残り二次被覆材(ナイロン・液晶性ポリエステル等)の被覆作業に支障をきたす。

次に、本発明に用いられる (C) 化合物とは、具体的には単官能性化合物として、フェノキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸の2-ブトキシエタノールあるいは2-エトキシエタノールのエステル、テトラヒドロフルフリ

オベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

また、必要に応じて前記 (C) 化合物と他のビニル基、アリル基等の不飽和結合を有する単量体およびN-ビニルピロリドンのようなウレタンの水素結合生成を阻止する単量体を一部混合して用いることも可能である。

以上述べた構成成分の配合比率を (A) 重合体100重量部、(B) 重合体2~180重量部、(C) 化合物5~300重量部の範囲内で用いられる。

(B) 重合体が2重量部未満では、光硬化で得られた被覆材料の引張り弾性率が高く、外圧に

対する緩衝能力に欠けることとなる。逆に180重量部を越えると、光硬化された被覆材料の表面に粘着性が残り二次被覆(ナイロン・液晶性ポリエステル等)の被覆作業に支障をきたす。

次に (C) 化合物の使用量が5重量部未満の場合には被覆用材料の粘度が高く、所望の厚みで均一に塗工することができない。一方、300重量部を越えると被覆材料の粘度が低く過ぎ、厚く塗工することができなく、また光硬化した被覆材料が柔軟性と強靱性に欠けることになる。

また、多官能性化合物としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネ

ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコールモノアクリレート類、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートこれら単官能性化合物は単独または2種以上を混合して用いられる。

また、多官能性化合物としては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネ

ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート類、ポリプロピレングリコールモノアクリレート類、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートこれら単官能性化合物は単独または2種以上を混合して用いられる。

本発明に用いられる (D) の光重合開始剤とは、特に限定するものではないが、例えば次のような化合物が挙げられる。ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、酢酸ベンゾイン、2-クロルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノペ

ンゾフェノン、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-クロロチオキサントン、4-ブロムベンゾフェノン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,2'-ジイソプロピルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2', 4,4'-テトラクロルベンゾフェノン、2-クロル-4'-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-ヒープチルベンゾフェノン、ベンジル酸、ジアセチル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、9,10-フェナントレンキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ヒープチルアントラキノン、ジフェニルジスルフィッド、ジチオカーバメート、p-ニトロジフェニル、p-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、p-ニトロアセトアニリド、ピクラミド1-メトキシ-4-ニトロナフタレン、2-クロル-4-ニトロアニリンアンスラキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1-ジアザ-1,9-ベンズアンスロ

タノールアミン、トリエタノールアミン等の第2級あるいは第3級アミン等がある。

また、本発明に係る樹脂の熱的安定性を図るために公知の熱重合防止剤などを添加することができる。

この熱重合防止剤として、ジヒープチル- $\rho$ -クレゾール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、キノン、ハイドロキノン、ヒープチルカテコール、ハイドロキノンモノベンジルエーテル、メチルハイドロキノン、アミルキノン、フェノール、ハイドロキノンモノプロピルエーテル、フェノチアジン、ニトロベンゼン等が挙げられる。

本発明の光学ガラスファイバ用被覆材料は、前記(A)、(B)、(C)および(D)の光重合開始剤の他に必要に応じて、フタル酸エステル、リン酸エステル等の可塑剤やシリカ、クレ-、カオリン等の無機質充填剤、難燃剤、チクソトロビック付与剤、カップリング剤、着色剤、希釈剤な

ン、1,9-ベンズアンスロン、p-p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、N-メチル-2-ベンゾイルナフトチアゾリン、5-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、1,2-ベンズアントラキノン、1,9-ベンズアンスロン、2,4,6-トリフェニルピリリウム塩などである。

前記(D)である光重合開始剤の使用量は、前記の(A)、(B)および(C)の総量に対して0.01~20重量%である。これらの光重合開始剤は単独または2種以上併用して用いられる。

また、これらの光重合開始剤とアミン類などの少量の増感助剤を併用することも可能である。

このようなアミン類としては、ブチルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン等の第1級アミン、ジエチルアミン、ジメチルアニリン、ジメチル-パラ-トルイジン、ピリジン、N, N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエ

ど補助的成分を所望により加えることもできる。これらの補助的成分の添加量は(A)、(B)および(C)の総量100重量部に対し、0~200重量部の範囲である。

本発明の光学ガラスファイバ用被覆材料は、前記の(A)、(B)、(C)および(D)の光重合開始剤と必要に応じて加える補助的成分よりなり、これを用いて実際に光学ガラスファイバを被覆するには、従来からの公知の方法に準じて行えば良く、一般には紡糸工程に引き続き光学ガラスファイバの表面に本発明の被覆材料を塗布したのち、紫外線電子線等を照射を行うことによって重合硬化をさせれば良い。

本発明による被覆材料は光学ガラスファイバ被覆用として好適であるが、その他に各種コーティング剤、塗料、接着剤、インキ、含浸材あるいは電気絶縁材などに利用することができる。具体的にはプリント基板の保護コーティング材、メッキおよびソルダーレジスト材、モーター、電気コ

イルの絶縁材、液晶パネルの接着剤、光デスクの接着剤、封止剤、コーキングおよびシーリング剤などに用いられる。

#### (作用)

分子内に重合性不飽和結合を有する液状ジエン系重合体を主成分とする被覆材料より、これに分子骨格中にエーテル結合、エステル結合およびジエン結合よりなる群から選ばれた結合を有し、かつ分子内にケイ皮酸基を有する重合体を必須成分として配合することにより得られた光硬化被覆材料の引張り弾性率が著しく低く、しかも表面粘着性がなく、弾性率に富んだ強靱な光学ガラスファイバ用被覆材料を与えることができる。これはアクリロイル基（メタクリロイル基）等の光感応性二重結合とケイ皮酸基との紫外線（電子線）に対する硬化速度および機作に差がある。

この結果として被覆材料は相互侵入網目構造を形成する。これによって引張り弾性率の著しく低く、加熱雰囲気下での引張り弾性率の増大が抑

制され、しかも弾性に富んだ強靱な光硬化被覆材料をうることができたものと考えられる。

本発明による光学ガラスファイバは、常温下では外圧による緩衝作用が強く、従って外圧によるマイクロベンディングによる光伝送損失を生ずることがない。

しかも分子骨格のジエン結合類による低い $T_g$ を保持し、かつ高温下での弾性率の増大を抑制しうることにより、低温・高温サイクル環境下に曝されても優れた光伝送損失を保持することができる。

#### (実施例)

次に、合成例、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。なお、例中の部および%は重量部および重量%である。

#### 合成例 A-1

##### (A) 重合体の合成：

攪拌機、還流冷却管および空気吹込み管を備

えた反応容器に132部の2,4-トリレンジイソシアナートと1.0部のジブチル錫ジラウレートおよび3.0部のp-メトキシフェノールを仕込み、これにヒドロキシエチルアクリレート93部を乾燥空気気流中で2時間に亘って添加した。発熱反応で温度が上昇するが約70℃になったなら、この温度を保持し、さらに1時間攪拌を続けた。

次に、これに1000部の水酸基含有液状ポリブタジエン（出光興産 poly bd R-45HT、水酸基含量0.8meq/g、数平均分子量2,800、トランス1,4 60%、シス1,4 20%、1,2ビニル 20%）を3時間に亘って添加した。発熱反応で温度が上昇するが約70℃になったなら、この温度に保持し、さらに2時間攪拌を続け、(A) 重合体 (A)-1を得た。

#### 合成例 A-2, 3, 及び 4

第1表に示される如く、合成例A-1の2,4-トリレンジイソシアナートの代わりにビス(4-イソシアナートシクロヘキシル)メタン、1,4

液状ポリブタジエンの代わりに1,2-ポリブタジエンを使用し、また他の原料の使用量を選択し、合成例A-1に準じて反応を行い(A) 重合体である(A)-2, 3, 4を得た。

#### 合成例 A-5

攪拌機、分水器、還流冷却管、温度計を備えた反応容器に340部のカルボキシル基含有液状ポリブタジエン（出光興産 Hycar CTBN 1300×13、数平均分子量3,400、酸価33）と186部のエチレングリコール、550部のトルエン、0.4部のパラトルエンスルホン酸を仕込み、約110℃で加熱還流下で脱水反応を行った。22時間の脱水反応で理論量の水を分取した。これを炭酸ソーダで中和水洗し、減圧下でトルエンの留去と脱水乾燥し、水酸基含有ポリブタジエン・アクリロニトリル共重合体グリコール（水酸基価31）を得た。

次に合成例A-1と同じ反応容器に43部のビス(4-イソシアナートシクロヘキシル)メタ

ンと0.3部のジブチル錫ジラウレートおよび0.9部のパーメトキシフェノールを仕込み、これにヒドロキシエチルアクリレート19部を乾燥空気気流中で2時間に亘って添加した。発熱反応で温度が上昇するが約70℃になったなら、この温度を保持し、さらに1時間攪拌を続けた。

これに300部の合成した水酸基含有ポリブタジエン・アクリロニトリル共重合体グリコール(水酸基価31)を3時間に亘って添加した。発熱反応で温度が上昇するが約70℃になったなら、この温度に保持し、さらに1時間攪拌を続け(A)重合体(A)-5を得た。

#### 合成例B-1

##### (B)重合体の合成:

攪拌機、温度計、還流冷却管を備えた反応容器に500部のポリプロピレンエーテルグリコール(数平均分子量1002、水酸基価112)、100部のピリジンを仕込み、これに166部のケイ皮酸クロライドを3時間に亘って添加した。

えて良く攪拌混合し、これに合成例B-1で得られた(B)重合体(B)-1を70部加えて良く攪拌混合し、さらに(D)の光重合開始剤として21部のベンジルジメチルケタールと4部のパーニトロアセトアニリド(ケイ皮酸化合物の光重合開始剤)を添加し再び良く混合溶解した。この最終組成物を5ミクロンのフィルターを通した後、光学ガラスファイバ被覆用材料に供した。

#### (試料1)

##### 実施例2~8

実施例1に準じて第3表の如く、本発明の被覆用材料(試料2~8)を調整した。尚、念のため実施例1についても第3表に記載した。

##### 比較例1~5

比較例として実施例1に準じて第4表に記載の如く被覆用材料(試料C-1~C-5)を調整した。

発熱反応で温度が上昇するが約60℃になったなら、この温度に保持し、さらに2時間攪拌を続けた。

次に、室温まで放冷した後10%の炭酸ソーダの水溶液にて洗浄し、未反応のケイ皮酸クロライドを除去し、次いで十分に水洗した。これを減圧下で脱水乾燥して(B)重合体を合成した。

#### (試料(B)-1)

##### 合成例B-2, 3及び4

第2表に示される如く、合成例B-1のポリプロピレングリコールを種々に変え、また他の原料の添加量を変えて、合成例B-1に準じて反応させ(B)重合体を合成した。(試料(B)-2, 3及び4)。

##### 実施例1

合成例A-1で得られた(A)重合体(A)-1の350部に(C)化合物であるフェノキシエチルアクリレート280部および(D)の光重合助剤として70部のN-ビニルピロリドンを加



第 1 表

(重量部)

原 料		合 成 例				
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
ジ イ ソ ナ ー ト	2,4-トリレンジイソシアナート	139	67			
	ビス(4-イソシアナート シクロヘキシル)メタン			101	210	43
液 状 ポ リ タ リ エ ン	1,4-ポリブタジエングリコール <sup>(1)</sup>	1000			1000	
	1,2-ポリブタジエングリコール <sup>(2)</sup>		300	300		
	ポリブタジエン・ アクリロニトリルグリコール <sup>(3)</sup>					300
ジブチル锡ラウレート		1.0	0.3	0.3	1.0	0.3
p-メトキシフェノール		3.0	0.9	0.9	3.0	0.9
ヒドロキシエチルアクリレート		93	45	45	93	19
(A) 重 合 物 (符号)		(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5
分 子 量		3080	2139	2431	3256	4376

注(1) 数平均分子量 2800、水酸基含有量 0.80meq/g  
(出光興産㈱ poly bd R-45HT)

(2) 数平均分子量 1450、水酸基価 72  
(当 社 製 NISSO PBG-1000)

(3) 数平均分子量 3488、水酸基価 31  
(宇部興産㈱ Hycar C78N 出発原料)

第 2 表

(重量部)

原 料	合 成 例			
	B-1	B-2	B-3	B-4
ポリプロピレン エーテルグリコール(1)	500			
ポリテトラメチレン エーテルグリコール(2)		500		
アジピン酸系 ポリエステルグリコール(3)			500	
水酸基含有液状 ポリブタジエン(4)				500
ビ リ ジ ン	87	127	122	35
ケイ酸クロライド	166	242	171	67
(B) である重合体 (符号)	(B)-1	(B)-2	(B)-3	(B)-4
分 子 量	1,261	947	1,235	3,057

注(1) 数平均分子量 1002、水酸基価 112.

(2) " 688、" 163.

(3) " 976 " 115

(大日本インキ工業㈱製：ポリライト OD-X-240)

(4) 数平均分子量 2800、水酸基含有量 0.80meq/g、

トランス 1.4 : 60%、シス 1.4 : 20%、1.2 ビニル : 20%

(出光興産㈱：poly bd R-45HT)

第 3 表

(重量部)

原 料	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 重 合 物	(A)-1 350	(A)-2 350	(A)-3 400	(A)-4 400	(A)-5 350	(A)-6 350	(A)-7 350	(A)-8 350
(B) 重 合 物	(B)-1 70	(B)-2 70	(B)-3 80	(B)-4 80	(B)-5 70	(B)-6 70	(B)-7 70	(B)-8 70
(C) フェノキシエチル アクリレート	280	280	320	320	280	280	280	280
(D) 光 重 合 開 始 剤	ベンジルジメチル ケタール	21	21	24	24	21	21	21
	P-ニトロアセト アニリド	4	4	4	4	4	4	4
N-ビニルピロリドン	70	70	80	80	70	70	70	70
被覆用材料 (試料)	1	2	3	4	5	6	7	8

第 4 表

(重量部)

原 料	比 較 例				
	1	2	3	4	5
(A) 重 合 物	(A)-1 350	(A)-2 400	(A)-3 400	(A)-4 350	(A)-5 350
(C) フェノキシ エチルアクリレート	280	320	320	280	280
(D) ベンジルジメチルケタール	21	24	24	21	21
N-ビニルピロリドン	70	80	80	70	70
被 覆 用 材 料 (試 料)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5

## 試験例 1

以上の如くして得られた実施例 1～8、比較例 1～5 の光学ガラスファイバ被覆用材料を用いて紫外線による硬化物シートを作成し、その引張り強度弾性率を測定した。硬化物シートの作成方法、引張り弾性率の測定方法について次に示す。また得られた測定結果を表-5 に示した。

## &lt; 試験法 &gt;

## i) 被覆用材料の硬化およびシートの作製

実施例 1～8、比較例 1～5 の光学ガラスファイバ被覆用材料をブリキ試験板上にドクターブレードを用いて厚さ 0.1 mm に塗布する。

次いで、80 W/cm のメタルハライドランプ、ランプ間距離 40 cm の紫外線硬化装置を用い 10 秒間照射して光硬化を行った。これを水銀アマルガム法によってハク離し試験用シートを作製した。

## ii) 弾性率の測定

i) 項の方法で得られた試験シートを 20℃、50%RH の恒温室に 24 時間放置した後、JISK

第 5 表

		試 料 記 号	引張り弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )		ガラス転位 温度 (℃)
			常 態	加熱老化	
本 発 明 例	実施例 1	試 料 1	0.36	4.46	—
	実施例 2	試 料 2	0.31	4.37	—
	実施例 3	試 料 3	0.75	21.5	—
	実施例 4	試 料 4	0.45	19.2	-55
	実施例 5	試 料 5	0.13	2.35	-60
	実施例 6	試 料 6	0.19	2.70	-60
	実施例 7	試 料 7	0.28	1.18	-61
	実施例 8	試 料 8	0.18	2.16	-60
比 較 例	比較例 1	試 料 C-1	15.3	97.3	11
	比較例 2	試 料 C-2	17.7	285	26
	比較例 3	試 料 C-3	25.4	147	25
	比較例 4	試 料 C-4	9.9	82.5	-61
	比較例 5	試 料 C-6	8.5	47.5	8

- 7 1 1 3 に準じて弾性率の測定を行った。

また、加熱老化は 80℃ の熱老化試験機中に 7 日間加熱後の弾性率の測定を行った。

#### iii) ガラス転移温度

東洋ポールドウイン製の装置を用い、周波数 35 Hz 昇温速度 2℃/分、動的変位 ±0.025 mm、測定温度 -100℃ ~ +100℃ の条件で測定し、これよりガラス転移温度を測定した。

#### 試験例 2

光ファイバ母材を加熱溶融して 80 mm/分の速度で線引した外径 125 μm の光学ガラスファイバに実施例 1 ~ 8 の試料 1 ~ 8 の各被覆材試料を用いて被覆後の外径 400 μm 厚に塗工した後、80 W/cm のメタルハライドランプを用いて紫外線を照射して被覆ファイバを得た。

この得られた被覆光ファイバは被覆による伝送損失の変化は認められず、また -50℃ ~ +60℃ の温度範囲における伝送損失の変化は ±0.05 dB/km 以下であった。

#### (発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明は分子内に重合性不飽和結合を有する液状ジエン系重合体を主成分とする被覆材料より、これに分子骨格中にエーテル結合、エステル結合およびジエン結合よりなる群から選ばれた結合を有し、かつ分子内にケイ皮酸基を有する重合体を必須成分として配合することにより、光学ガラスファイバ用被

覆材料の硬化後の引張り弾性率を著しく低下させることができ、しかも硬化物のガラス転位点がいずれも -60℃ 以下と低く、このため低温下での引張り弾性率も低い。また高温に曝されることにより引張り弾性率の増大も著しく小さくなる。

これより低温・高温サイクル環境下での光学ファイバの使用においても柔軟性と信頼性を保持し、しかも低い引張り弾性率により光学ガラスファイバの側圧および熱収縮に対して優れた緩和能力を発揮し、マイクロベンディング等による光伝送損失の増加を防止することができる。勿論本発明の液状樹脂被覆材料は、低粘度で高速作業性に適し、石英ファイバとの密着性を有し、耐水、耐湿透過性が極めて小さく光学ガラスファイバ被覆用材料として好適で、かつ巾広い分野で有効に利用することができる。

出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 弁理士 伊 藤 晴 之

“ “ 横 山 吉 興

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**